

.....
論 文
.....

Al-6.2wt.%Si 합금의 등온교반시간에 따른 미세조직변화

이정일, 박지호*, 김금호, 이호인

Microstructural evolution of rheocast Al-6.2wt.%Si alloy with isothermal stirring

Jung-Il Lee, Ji-Ho Park*, Gyeong-Ho Kim and Ho-In Lee

Abstract

The microstructural evolution with isothermal stirring during semi-solid state processing of hypoeutectic Al-6.2wt%Si alloy was studied. Substructure of the individual primary solid particle in the slurry was investigated through transmission electron microscopy(TEM). Formation of subgrain boundaries on the rheocast Al-6.2wt%Si alloy is observed and the misorientation between the grains is shown typically under 2 degrees by analyzing selected area diffraction (SAD) and convergent beam electron diffraction (CBED) patterns. The existence of high angle grain boundaries are also observed in the alloy. Based upon these observations, mechanisms for the primary particles fragmentation are considered. With isothermal stirring, the dislocation density increases, and the evolution of dislocation cell structure takes place, which is interpreted as a process of achieving uniform deformation by dynamic recovery under applied shear stress. (Received September 18, 1995)

1. 서 론

최근 관심을 끌고 있는 응고가공법 중의 하나인 반응고가공법(semi-solid state processing)은 통상의 주조품에 나타나는 조대한 수지상조직 대신에 거의 구형에 가까운 초정입자들을 얻을 수 있는 것과 의가소성(pseudoplastic), 텍소트로픽 성질(thixotropic property)등이 주목할 만한 특징으로 알려지고 있다. 이러한 유동 및 변형저항을 갖는 반응고체는 점성도의 범위가 0.01에서 10,000 Pa·s 정도이며 매우 복잡한 형상의 제품을 near net형상으로의 생산이 가능하다. 이와같이 구조적으로 복잡한 형상을 제조할 수 있음에도 불구하고 국내에서의 반응고가공에 대한 연구는 상업적규모의 생산보다는 기초적인 연구에 머무는 실정이나, 최근 스위스의 Buhler사의 반응고가공 전용기기의 생산으로 미국, 일본 및 유럽

의 여러나라들은 주로 자동차용 경량합금 소재부품 중에서 고기능, 고품질 제품들을 중심으로 반응고가공용 소재의 개발과 제품생산에의 노력이 활발해 지고 있으며, 항공, 군사, 산업용의 각종 주·단조 제품에의 적용과 실용화 연구가 진행되고 있다. 반응고가공법에 대한 기초연구로서 리오로지 특성 및 리오로지 특성과 미세조직과의 관계는 많은 연구자들[1,2,3,4]에 의해 연구되어왔다. 하지만 주로 Pb-Sn, Al-Cu 2원계합금에 대한 연구가 행해졌고, Al-Si합금계에서는 극히 미비하다.[5,6] 또한 고액공존구간에서 교반에 의한 조직양상과 그 기구에 대한 보고는 있었으나, 교반에 의하여 생성되는 전단변형과 응력이 개개의 고상입자에 미치는 영향은 현재까지 보고되지 않고 있다. 전위로 구성된 하부구조의 형성은 냉간가공 후 회복, 크립, 피로 그리고 열간가공시 나타날 수 있다.[7,8,9] 이와같은 하부구조

한국과학기술연구원 금속연구부(Division of Metals, Korea Institute of Science and Technology)
*현재 쌍용양회공업(주) 중앙연구소(Ssangyong Research Center, Ssangyong Cement Industrial Co., Ltd)에서 근무함

의 분석은 시료가 받은 변형응력 그리고 시료내 존재하는 선 결함의 양을 결정할 수 있으므로 재료의 기계적 성질에 관한 기본적인 정보를 얻을 수 있다.

따라서 본 연구에서는 타 합금계에 비하여 공업적 응용가능성이 높은 Al-Si합금계 반응고금속에 대해 등온교반시간에 따른 고상입자내의 미세조직의 변화를 조사코자, 투과전자현미경을 이용하여 교반시 전단응력에 의해 개개의 고상입자들에 소성변형이 일어남을 확인하고 이에 따른 미세조직의 변화양상을 규명코자 하였다.

2. 실험방법

본 연구에 사용된 Al-Si 합금은 흑연 도가니 내에서 순수알루미늄(순도99.99%)과 Al-30wt%Si 모합금을 적정량 첨가하여 전기저항로에서 800°C로 용해 후 탈가스제(Foseco Inc., degasser 200)를 사용하여 탈가스처리하여 제조하였다. 모합금의 제조, 성분분석, 반응고합금제조를 위한 제조장치 및 제조방법과 실험방법등은 전보[10]에 상세히 기술되어 있다.

본 연구에서는 등온교반시간에 따른 고상입자형상의 변화를 살펴보기 위하여 액상온도이상에서 일정고상율($f_s=0.45$)까지 교반을 가하지 않은 상태로 냉각하다가 원하는 온도가 되었을 때 등온유지하면서 교반을 시작하여 0분에서 60분까지의 조직변화를 관찰하였다. 이를 위해 처음 20분간은 2분 간격으로 20분후 부터는 10분 간격으로 스테인리스강재 주걱을 이용하여 시료를 채취하였다. 미세조직관찰은 기계적연마를 행하여 Keller시약으로 부식시킨 후 광학현미경과, Philips CM30 분석투과전자현미경(Transmission Electron Microscopy, TEM)으로 200kV의 가속전압하에서 명시야상 및 암시야상으로 전위 및 아결정립들을 관찰하였다. TEM시편제작은 연마치구를 이용하여 50~60 μm 로 기계적 연마 후, 33% HNO₃+67% CH₃OH용액에서 50V, 60mA, -30°C조건으로 양쪽제트 전해연마(twin jet electro-polishing)를 이용하여 원판에 구멍이 날 때까지 시편의 두께를 감소시켰다. 결정립간의 방위차 측정에는 제한시야 회절>Selecten Area Diffraction, SAD) 및 수렴성 빔 전자회절(Conver-

gent Beam Electron Diffraction, CBED)패턴들을 이용하였다. 전위밀도 측정은 고배율의 명시야상에서 일정면적내의 전위갯수를 측정하여 단위면적당 전위수(개/cm²)로 환산하였다.

3. 실험결과

Fig. 1 (a), (c), (e), (g)는 교반을 가하지 않고 2.2°C/min로 냉각 후 고상율 0.45에서 전단 변형속도 200s⁻¹로 60분동안 등온교반을 가하면서 시간에 따른 교반응고조직 변화를 관찰한 것이다. Fig. 1 (a)는 전형적인 수지상정조직을 나타내며 Fig. 1 (c), (e)의 조직은 교반시간이 증가함에 따라 초기의 수지상정조직은 파괴되고 거의 구형에 가까운 조직으로 변하였음을 나타내며, 60분 등온교반한 Fig. 1 (g)에서는 α -Al입자의 조대화현상이 관찰되었다. Fig. 1의 등온교반시간에 따른 조직변화는 전보[10]에 보다 상세히 설명되고 있으며, 이러한 등온교반시간에 따른 조직변화양상은 Wan과 Sahm[11]의 실험결과와 일치하고 있다. 즉, 등온교반시간에 따른 조직변화는 그들이 제안했듯이 등온교반 초기에 고상입자 크기와 형상비의 급격한 감소는 입자들의 파괴에 의한 크기 감소가 지배적인 요소로 작용함에 기인한 것이며, 임계시간이후에 고상입자의 크기증가와 표준편차 및 형상비의 일정 등은 Ostwald ripening에 의한 입자들의 조대화가 지배적인 요인으로 작용하며 전단변형속도에 대응하는 고상입자들간의 합체와 분리가 평형을 이루는 것에 기인하는 것으로 사료된다.

리오캐스팅 또한 하나의 열간가공 공정으로 볼 수 있으므로 고온에서 전단응력을 받은 고상입자들은 내부에 하부구조를 갖고 있을 것으로 추측되어 투과전자현미경으로 개개의 고상입자들에 대해 하부구조를 관찰하였다. Fig. 1 (b), (d), (f), (h)는 Fig. 1 (a), (c), (e), (g) 조직에서 관찰되는 α -Al입자의 투과전자현미경 사진으로 전위밀도 변화와 아결정립(subgrain) 형성 및 변화를 보여주고 있다. 전위밀도는 무교반시(Fig. 1 (b)) 10⁸개/cm²에서, 등온교반시간이 증가함에 따라 점차 증가하여 20분 등온교반시(Fig. 1 (f)) 10⁹개/cm², 60분 등온교반시(Fig. 1 (h)) 10¹⁰개/cm²으로 증가하였다. 또한 무교반시에는

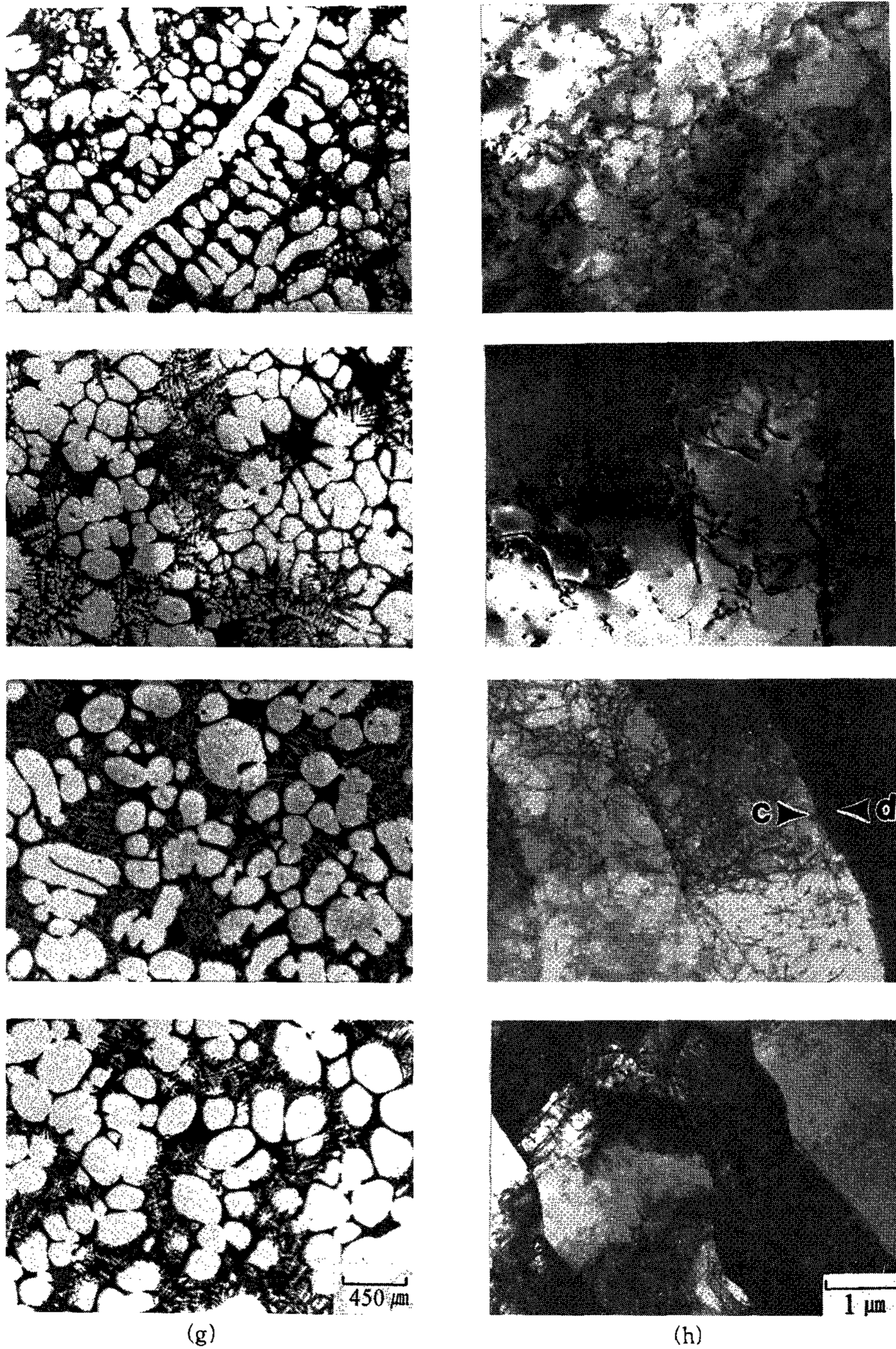


Fig. 1. Optical and TEM micrographs of rheocast Al-6.2wt%Si alloy cooled to constant solid fraction($f_s=0.45$) with a cooling rate of $2.2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ and then isothermally stirred up to 60min with a shear rate of 200s^{-1} for 0min(a,b), 10min(c, d), 20min(e, f) and 60min(g, h) : TEM micrographs showing formation of subgrain boundaries and dislocations.

비교적 긴 전위들만이 관찰된 반면에, 등온교반이 진행되면서 10분 등온교반시(Fig. 1 (d)) 전위들의 축적(pile-up)이 일어나고, 20분 등온교반시(Fig. 1 (f)) 날카롭고 비교적 평행한 소각 경계를 갖고 있는 아결정립이 형성되었으며, 60분 등온교반시(Fig. 1 (h))에서는 미세한 아결정립들이 세포상구조(cellular structure)로 형성되었다. 아결정립간의 방위차는 제한시야 회절 및 수렴성 빔 전자회절법에 의해 측정결과 무교반 시편(Fig. 1 (b))은 방위차를 갖는 아결정립이 존재하고 있지 않음이 확인되었으며, Fig. 1 (f)의 C부분의 아결정립은 정확한 [001]정대축을 갖고 있으며 D 부분의 아결정립은 [001]정대축으로 부터 0.9° 벗어나 있었다. 그리고 Fig. 1 (h)의 여러 아결정립들은 제한시야 회절법으로 방위차를 측정된 결과 아결정립들은 최소 0.5° 최대 2° 의 방위차를 갖는 것으로 나타났다. Fig. 2는 Fig. 1의 시편에서 측정된 SAD 및 CBED 패턴들이며 (b)와 (f)에 각각의 방위차 계산방법을 개략적으로 나타내었다. 이러한 실험결과는 Charsley와 Bangert[12]에 의해서 보고된 바 있다. 그들은 순수 Al을 77K에서 변형폭(strain amplitudes) 1.4×10^{-3} 으로, 223K에서 변형폭 0.6×10^{-3} 1.4×10^{-3} 으로 피로시험을 행한 결과 77K에서는 {100}면에 평행하게 늘어서 있는 아결정립(wall-structure subgrain boundary)들이 관찰되었다. 223K 조건에서도 77K에서와 비슷한 아결정립 조직이 관찰되었지만 저변형폭에서는 경계들의 폭이 77K에 비해 1.6배 가량 넓었으며 평행한 아결정립계를 가로지르는 새로운 결정립계가 관찰되었다. 고변형폭 조건에서는 아결정립들이 등축세포상조직(equiaxial cell structure)에 가깝게 형성되었다. 이러한 결과는 온도와 변형폭에 따라 아결정립들의 안정조직이 다르며 등축세포상구조의 아결정립계는 평행구조의 아결정립으로 부터 발전한다고 제안하였다. 본 연구에서 관찰된 등온교반시간에 따른 아결정립의 형상과 크기의 변화는 일정한 전단변형속도 및 변형응력하에서 교반시간이 증가함에 따라 변형량은 증가되어 전위밀도가 증가되고 생성된 아결정립이 그 크기가 감소함과 더불어 평행조직에서 세포상조직으로 바뀌면서 정상변형상태에 이르는 것으로 판단된다.

Fig. 3은 각 조건에서의 Fig. 1의 입계부분을 확대한 것으로 변형량이 증가함에 따라 입계부근에서 전위들이 전위망(dislocation network)을 형성하면서 저에너지 배열로 천이되는 것을 보여주고 있다. Fig. 4는 60분 등온교반시 관찰된 고각경계(high angle boundary)를 보여주며 Fig. 4 (c)는 Fig. 4 (a)의 암시야상이며 수렴성 빔 회절 분석 지점을 도식적으로 나타내었다. Fig. 4 (a)의 두 결정립은 Fig. 5 (a), (b)의 수렴성 빔 회절패턴 분석결과 30.6° 의 방위차를 갖고 있는 고각경계로 나타났으며, 윗쪽의 결정은 Fig. 5 (c), (d), (e), (f)의 분석결과 그 내부에 소각 경계를 이루는 하부구조를 갖고 있었다. 아래 부분의 결정 또한 Fig. 4 (b)와 같이 소각경계의 하부구조를 갖고 있음을 알 수 있다.

4. 고 찰

Fig. 3와 Fig. 4의 결과로 부터 리오캐스팅에서 수지상정 조직이 아닌 구상의 입자들로 구성된 조직이 발생하는 여러 파괴기구(fragmentation mechanism)들 중의 하나인 Vogel[1], Doherty와 Lee[2]등이 제안한 grain boundary melting model을 고려 할 수 있다. 이들은 고각경계가 회복이나 재결정에 의해서 형성이 되고 이 고각경계면에서의 계면에너지(σ_{gb})는 보통 고-액계면에너지(σ_{sl})의 2배이상의 값을 갖고 있으며, (예를 들어 Al에 대하여 $\sigma_{gb} \approx 0.6 \text{ Jm}^{-2}$ 이며, $\sigma_{sl} \approx 0.09 \text{ Jm}^{-2}$ 가 된다) 이러한 σ_{gb} 과 σ_{sl} 의 관계는 액상필름에 의한 결정계면의 완전젖음(complete wetting)을 유도하게 된다. 결과적으로 크게 굽은 수지상 가지는 먼저 결정계면의 형성을 유도하며 액상침투(liquid attacking)를 수반하여 수지상가지의 분리가 이루어 진다고 보고하였다. 그러나 Vogel[1]은 고각경계가 재결정에 의해 형성된다고는 하였지만 반응고상태에서 교반에 의해 고각경계가 형성되는 기구에 대해서는 뚜렷한 증거를 제시하지 못하였다. Lee[2,3]는 순수 알루미늄을 고온에서 소성변형 후 SACP(Selected Area Channelling Pattern)분석에 의하여 소각경계와 더불어 30° 이상의 고각경계를 확인하였으며 재결정에 의해서 형성되었다고 보고하였다. 이외에도 순수 알루미늄에서 고각경계의

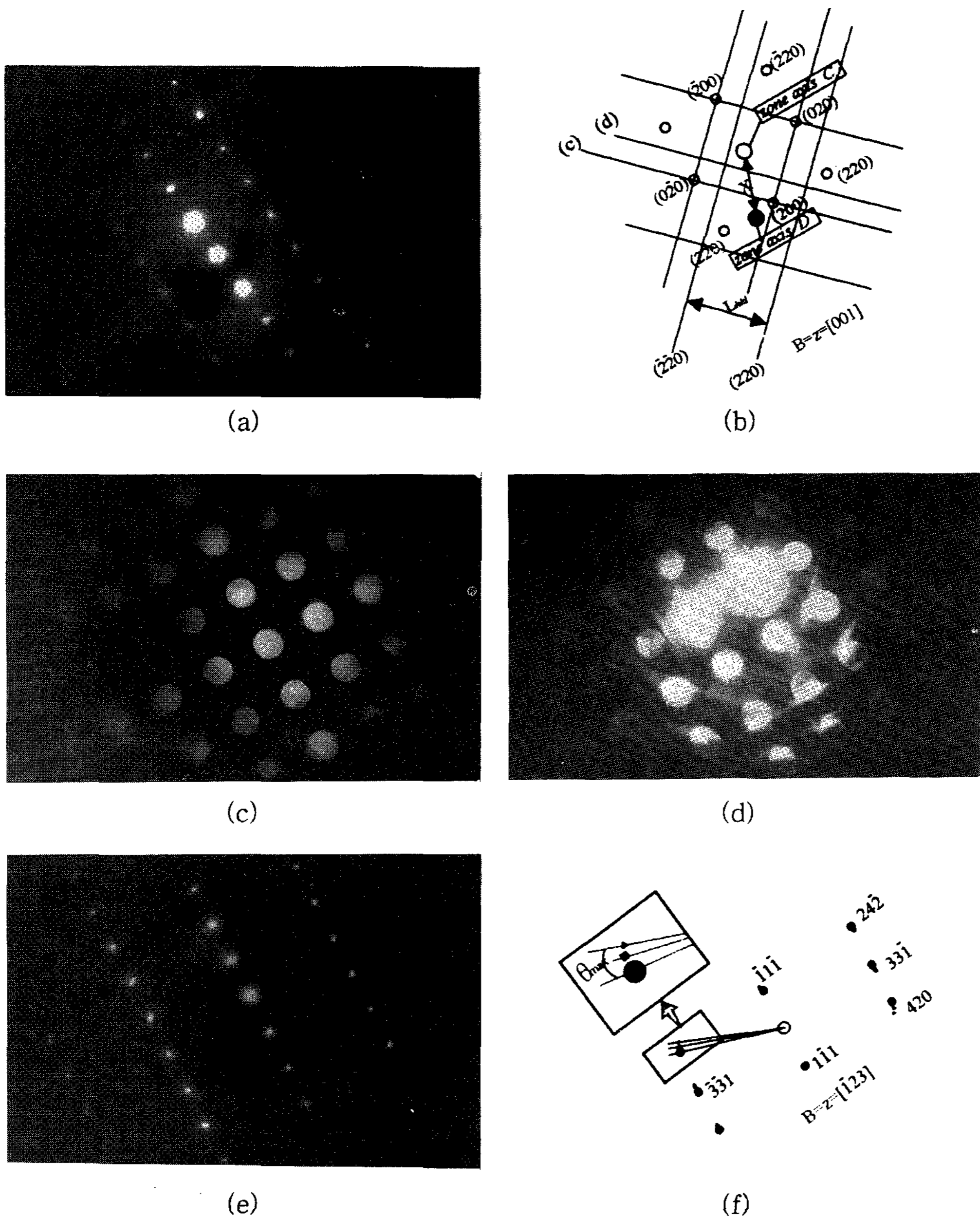


Fig. 2. SAD and CBED patterns from Fig. 1 : (a) SADP from the grain shown in Fig. 1 (a) in exact $[112]$ zone axis, (b) schematic diagram of calculating misorientation angle from two convergent beam electron diffraction patterns, (c) and (d) taken under same specimen tilting, (c) and (d) CBED patterns obtained across the grain boundary shown in Fig. 1 (f), (c) is exact and (d) is 0.9° off from $[011]$ zone axis, (e) SADP from neighboring grains in Fig. 1 (f) showing slight rotation among grains around $[123]$ zone axis, (f) schematic diagram of calculating misorientation angles from SADP in (e).

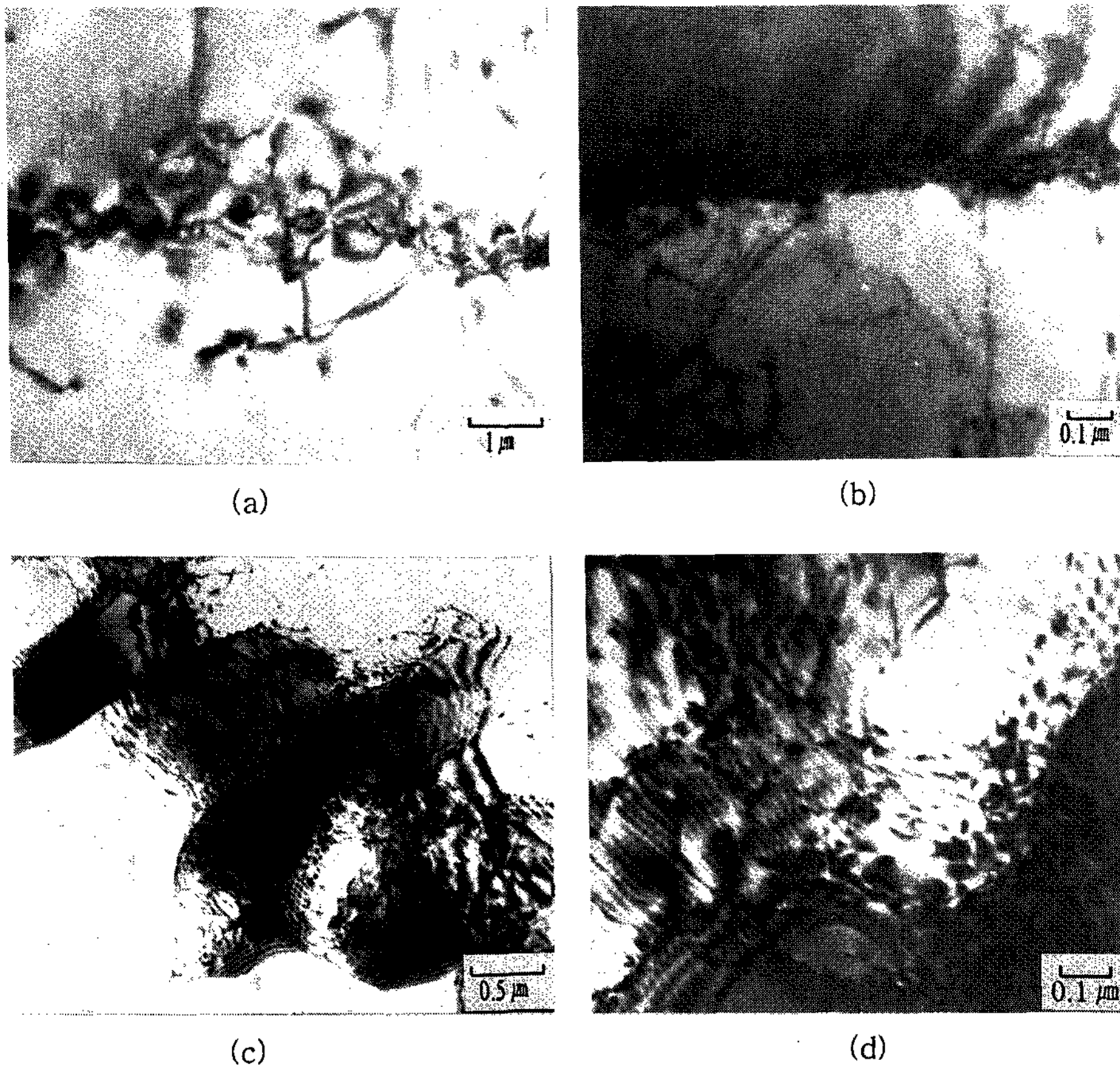


Fig. 3. Enlarged photographs of Fig. 1 (f), (h) showing structures of dislocation network developed at grain boundaries with different isothermal stirring times : (a) 10min, (b) 20min, (c) 60min, (d) enlarged view of (c).

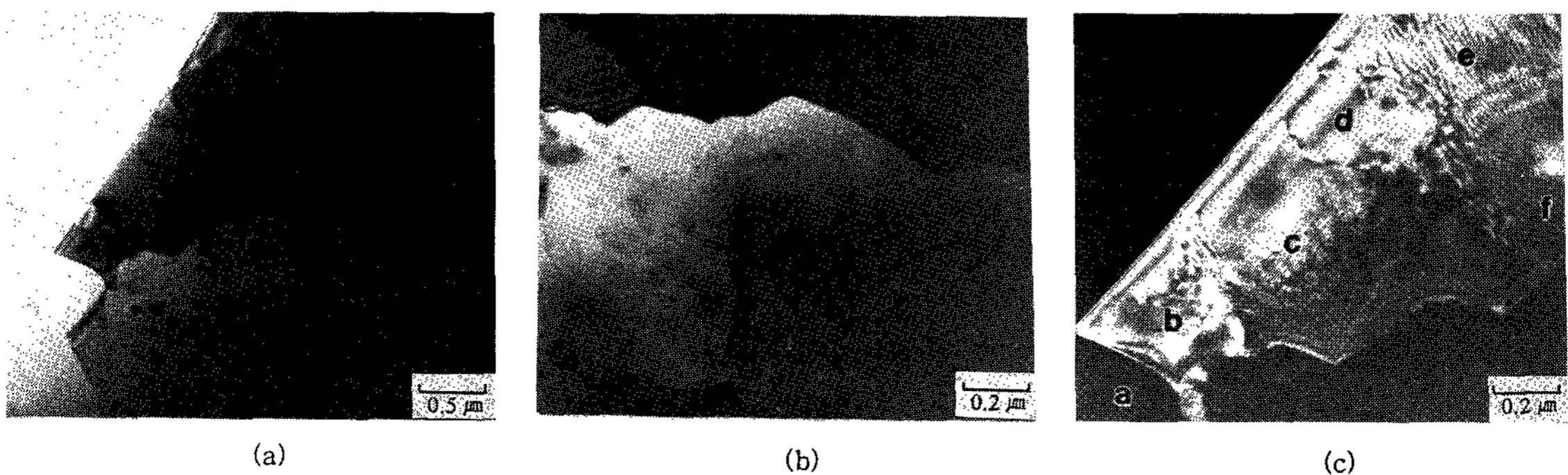


Fig. 4. Formation of high angle grain boundary during hot deformation in rheocast Al-6.2wt%Si alloy isothermally sheared at $f_s=0.45$ for 60min : (a) BF image of the grain boundary region, (b) enlarged image of (a) showing high angle boundary separating two domains of small grains with low angle boundaries, (c) DF image from (a) showing one domain with small misorientation angles and positions of CBED analysis.

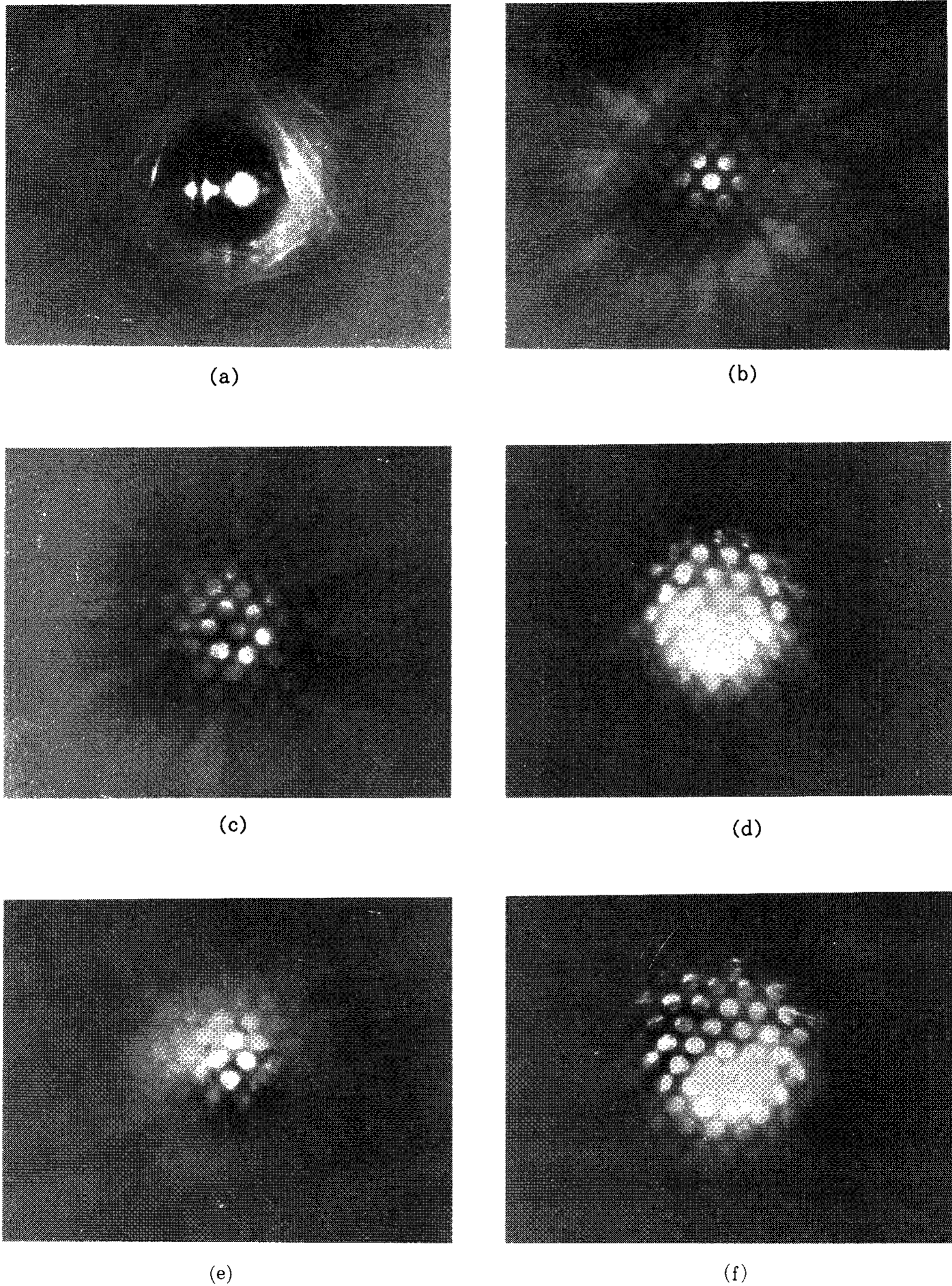


Fig. 5. CBED patterns from marked positions in Fig. 4(c) : (a) near $[112]$ zone axis, (b) 30.6° off from (a), (c) 1.2° off from $[011]$ zone axis (b), (d) 1.8° off, (e) 0.6° off and (f) 3.6° off from near $[011]$ zone axis given in (b).

형성을 보여주는 보고가 있다. Kalish와 Leferve [13]는 99.45%의 알루미늄을 5.6% 변형으로 인발한 후 열처리를 행하고 다시 0.2% 변형으로 인발을 하여 박막(thin foil)을 만든 후 투과전자현미경으로 관찰 결과 최대 34°의 방위차를 갖는 고각경계와 평균 5° 정도의 방위차를 갖는 소각경계를 발견하였다. 또한 알루미늄 와이어의 5%의 변형으로 냉간압출시 아결정립의 크기는 0.5에서 1.5 μm 의 크기를 가지며 아결정립의 내부에 낮은 전위밀도를 가진 25° 방위차를 갖는 날카로운 경계가 관찰하였다. 하지만, 이 역시 고각경계의 형성이 회복에 의한 것이냐 재결정이냐 대해서 자세한 언급은 없었다. 알루미늄에서의 동적회복과 동적재결정의 경향에 대해서 여러연구자들에 의한 실험이 행해졌다. McQueen과 Joans, Bergerson[14,15,16]에 의하면 Al과 같은 적층결함에너지가 큰 재료(200mJ/m²)에서는 동적회복에 의하여 내부에 축적된 에너지가 충분히 소멸되기 때문에 재결정의 핵생성에 필요한 변형량이 축적될 수 없기 때문에 동적재결정은 일어나지 않으며 Al과 그 합금들의 높은 동적회복의 경향은 상당히 커서 심지어 마지막 변형으로부터 공냉에서도 정적재결정이 일어나지 않는다고 하였다. 즉, 이러한 기존의 보고들을 종합 판단하면 본 실험에서 관찰된 고각경계의 형성을 동적재결정에 의한 것이라고는 보기 어렵다. 한편, 교차슬립이 잘 일어나는 재료, 적층결함에너지가 큰 재료에서는 변형량이 증가할 수록 방위차가 증가한다는 보고[17]도 있으며, Byrne[18]는 회복에 의해 형성된 결정립계는 소각경계들이 미끄럼에 의해 서로 교차를 반복하여 부정합(misfit)이 커지면서 전체에너지(계면에너지+탄성에너지)를 줄이기 위하여 고각경계로의 천이가 일어날 수 있다고 보고하였다. 이러한 결과들을 종합하면 동적회복에 의해서도 고각경계가 형성될 수 있는 것으로 사료된다. 본 연구에서도 Fig. 4에서와 같이 고각경계가 형성된 것이 관찰되었다. 이러한 결과가 동적회복이나 동적재결정에 의한 것이냐는 단정하기는 어렵지만, 동적재결정이 일어났다면 60분 교반시 시편 전체에 걸쳐서 고각경계가 균일하게 분포되어 있어야 함에도 불구하고 국부적으로 고각경계가 형성됨이 관찰되는 것으로 미루어 보아 동적회복에 의해 고

각경계가 형성된 것으로 추정된다. 이에 대해서는 좀 더 다양한 합금계와 체계적인 연구가 행해져야 될 것으로 사료된다. 위의 여러보고들과 전보 및 본 실험결과를 종합해 보면 수지상에서 구상으로 고상의 형상변화는 다음과 같은 과정을 거쳐 이루어지는 것으로 추정된다.

- (i) 교반을 가하게 되면 수지상에서 국부적으로 변형을 심하게 받는 부분이 발생한다.
- (ii) 변형을 받은 부분은 동적회복 중 전위들의 집적과 상호반응에 의하여 저에너지배열상태인 소각경계를 형성한다.
- (iii) 이 부분에 계속된 변형에 의해서 소각경계들의 미끄럼이 일어나고 반복된 교차들에 의하여 고각경계로의 천이가 일어난다.
- (iv) 일단 형성된 고각경계는 고액계면에너지보다 2배이상 크며 액상의 침투를 유발한다.
- (v) 결과적으로 고각경계를 기준으로 두 결정립이 분리가 이루어진다.
- (vi) (i)~(v)과정이 반복적으로 이루어지며 정상상태 도달하면서 동시에 고상입자들은 Ostwald ripening에 의한 조대화가 일어나며 구상화된다.

등온교반시간이 증가함에 따라 전위밀도가 증가하는 것은 고상을, 전단변형속도가 일정하므로 충돌력은 영향을 미치지 못하고 지속적인 전단응력이 가해짐과 충돌 빈도수의 증가에 기인하는 것이며 전위밀도는 동적회복에 의한 전위소멸속도와 증식속도가 같아질 때까지 증가되는 것으로 판단된다.

5. 결 론

1) 등온교반시간이 증가함에 따라 고상입자내의 전위밀도는 증가하였으며, 이것은 지속적인 전단응력이 가해짐과 고상입자들 간의 상호 충돌 빈도수의 증가에 기인하는 것으로 판단된다. 또한 고온에서의 전단변형에 의한 아결정립의 형성이 관찰되었으며, 등온교반시간이 증가함에 따라 아결정립의 크기는 미세해 졌으며 평행구조에서 세포상구조로 변화하는 양상을 나타내었다.

2) 위와 같이 각 실험조건 별로 전위밀도의 변화와 더불어 아결정립들의 형성은 고액공존구간에서의 교반은 고상입자들에게 응력을 가하여

소성변형이 일어나며 동시에 동적회복이 일어나는 것으로 고려된다. 또한 개개의 고상입자들은 소각 및 고각경계로 이루어진 아결정립을 형성하며, 이러한 고상입자내에 형성된 고각경계들은 기존의 고각경계에서 액상의 침투에 의해 수지상정의 파괴가 이루어진다는 grain boundary melting model이 수지상정의 파괴기구중의 하나로 작용할 수 있음을 실험적으로 확인하였다.

후 기

본 연구는 1994년도 과학기술처 선도기술개발 사업의 일부로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] A. Vogel, R. D. Doherty and B. Cantor : Proc. Int. Conf. on Solidification and Casting of Metals, Sheffield, Metal society, (1979) 518
- [2] R. D. Doherty, H. I. Lee and E. A. Feest : J. Mat. Sci., 65 [1] (1984) 181
- [3] H. I. Lee : Ph.D. thesis, Sussex University, (1982)
- [4] P. A. Joly and R. Mehrabian : J. of Materials Science, 11 (1976) 1393
- [5] H. K. Moon : Ph. D. Thesis, Massachusetts Institute of Technology, (1990)
- [6] D. M. Smith, J. A. Eady, L. M. Hogan and D. W. Irwin : Metall. Trans., 22A (1991) 575
- [7] H. J. McQueen : Metall. Trans., 8A (1977) 807
- [8] H. J. McQueen and J. E. Hockett : Metall. Trans., 1A (1975) 2997
- [9] H. J. McQueen : Hot deformation of Aluminum Alloys, eds by T. G. Langdon, H. D. Merchant, J. G. Morris and M. A. Zaidi, TMS, (1991) 31
- [10] 이정일, 박지호, 이호인, 김문일 : 한국주조 공학회지, 14 [5] (1994) 438
- [11] Gang Wan and P. R. Sahm : Acta metall. mater., 38 [6] (1990) 967
- [12] P. Charsley and U. Bangert : Inst. Phys. Conf. Ser. No. 93. : vol.2, ch. 13 at EUREM 88, York, England (1988) 481
- [13] D. Kalish and B. G. LeFerve : Metall. Trans., 6A (1975) 1319
- [14] H. J. McQueen and J. J. Joans : Treatise on Materials Science and Technology, Vol. 6, Academic Press, New York, (1975) 393 ~493
- [15] J. J. Joans, C. M. Sellar, and W. J. McG. Tegart : Met. Rev., 14 (1969) 1
- [16] H. J. McQueen and S. Bergerson : J. of Mat. Sci., 6 (1972) 25
- [17] G. Langford, J. Clough, M. A. P. Dewey and J. Nutting : J. Inst. Metals, 99 (1971) 93
- [18] J. G. Byrne : Recovery, Recrystallization, and Grain growth, The Macmillan Co., New York (1965).